

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212292

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 0 1 J 31/34 | Z | 7821-4G | | |
| 27/049 | M | 7038-4G | | |
| 37/20 | | 7821-4G | | |
| C 1 0 G 45/08 | B | 2115-4H | | |
| 47/12 | | 2115-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-54349 | (71)出願人 | 000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)2月5日 | (72)発明者 | 加茂 哲郎 千葉県市川市曾谷5丁目13番20号 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 押田 良久 |

(54)【発明の名称】 炭化水素油の水素化処理触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 活性劣化の少ない水素化処理触媒及びその製造方法を提供すること。

【構成】 触媒用担体に周期律表第6族及び第8族の金属を担持させた触媒に、グリコール酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリセリン酸、クエン酸、グルコン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、マロン酸、コハク酸、及び／又はグリオキシル酸からなるカルボン酸と、メルカプト酢酸、1-メルカプトプロピオン酸、2, 3-ジメルカプトコハク酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオサリチル酸、メルカプトエタノール、β-チオジグリコール及び／又はチオ尿素からなる硫化剤を、水素化処理触媒の外表面から内部まで均一に担持する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒用担体に周期律表第 6 族及び第 8 族の金属を担持させた触媒に、グリコール酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリセリン酸、クエン酸、グルコン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、マロン酸、コハク酸、グリオキシル酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のカルボン酸と、メルカプト酢酸、1-メルカプトプロピオン酸、2, 3-ジメルカプトコハク酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオサリチル酸、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコール、チオ尿素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の硫化剤が、水素化処理触媒の外表面から内部まで均一に担持されてなることを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒。

【請求項 2】 触媒用担体に周期律表第 6 族及び第 8 族の金属を担持させた触媒に、グリコール酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリセリン酸、クエン酸、グルコン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、マロン酸、コハク酸、グリオキシル酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のカルボン酸を添加し、さらに、メルカプト酢酸、1-メルカプトプロピオン酸、2, 3-ジメルカプトコハク酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオサリチル酸、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコール、チオ尿素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の硫化剤を添加して調製される水素化触媒の製法において、前記カルボン酸と硫化剤とを含浸後、触媒中に 5 重量%以上の水分を維持させた状態で、室温～170℃の温度範囲で少なくとも 30 分間以上放置することを特徴とする炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、活性劣化を抑制し得る炭化水素油の水素化処理触媒及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】軽油、重油など石油系炭化水素油を水素の存在下で、脱硫、脱窒素、水素化、分解などを行なういわゆる水素化処理においては、アルミナ、チタニア、シリカなどのような無機酸化物を担体として、周期律表第 6 族のモリブデン、タングステン、及び、第 8 族のコバルト、ニッケルを担持した触媒を使用している。

【0003】最近、中央公害対策委員会において、軽油中のイオウ分を現在の 0.5 重量% (JIS K 2204) から 0.2 重量%、さらには、0.05 重量%まで逐次低減させるといった内容の答申が出された。しかしながら、前記のような従来の触媒では、この要求を満足させることはできず、仮に、従来の触媒を用いてこの要求を満たそうとするならば、かなりの段階を用いた脱硫操作を余儀なくされ、原価のいちじるしい上昇は避け

られないものであって、このような背景から、従来よりもきわめて高活性な水素化脱硫触媒の開発が切望されている。

【0004】本出願人は、さきにこの問題を解決すべくグリコール酸、酒石酸、クエン酸などのカルボン酸と、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコールなどを添加剤として用いた水素化処理触媒と、その製造方法を提案してきている。この提案によれば前記添加物が触媒中の活性金属と安定な配位化合物を形成するために、触媒中にイオウ分を容易に担持でき、前記問題点を解決することができた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記触媒は、高活性ではあるが高活性が長時間維持されず、活性劣化をおこすということがわかった。すなわち、前記触媒は、反応初期には、きわめて高活性を示すのであるが、反応時間の経過とともに活性が従来の触媒と同程度まで低下してしまうという問題がある。

【0006】本発明は、グリコール酸、酒石酸、クエン酸、その他などのようなカルボン酸と、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコール、その他などのような硫化剤を用いたオフサイト硫化法で製造した触媒の活性劣化を抑制する水素化処理触媒及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記問題を解決し、前記目的を達成するために鋭意研究を重ね、触媒の表面から内部まで各添加物がほぼ均一に担持された触媒によって目的を達し得ることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の第 1 の実施態様は、触媒用担体に周期律表第 6 族及び第 8 族の金属を担持させた触媒に、グリコール酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリセリン酸、クエン酸、グルコン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、マロン酸、コハク酸、グリオキシル酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のカルボン酸と、メルカプト酢酸、1-メルカプトプロピオン酸、2, 3-ジメルカプトコハク酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオサリチル酸、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコール、チオ尿素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類の硫化剤が、水素化処理触媒の外表面から内部まで均一に担持されてなる炭化水素油の水素化処理触媒であり、第 2 の実施態様は、触媒担体に周期律表第 6 族及び第 8 族の金属を担持させた触媒に、グリコール酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリセリン酸、クエン酸、グルコン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、マロン酸、コハク酸、グリオキシル酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種類のカルボン酸を添加し、さらに、メルカプト酢酸、1-メルカプトプロピオン酸、2, 3-ジメルカプトコハク酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、

チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオサリチル酸、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコール、チオ尿素からなる群から選ばれた少なくとも1種類の硫化剤を添加して調製される水素化触媒の製造法において、前記カルボン酸と硫化剤とを含浸後、触媒中に5重量%以上の水分を維持させた状態で、室温 \sim 170℃の温度範囲で少なくとも30分間以上放置する炭化水素油の水素化処理触媒の製造方法である。

【0008】本発明において使用する担体としては、通常触媒担体として使用されているアルミナ、チタニア、シリカなどのような無機酸化物が使用できる。

【0009】周期律表第6族金属としては、モリブデン、タングステンのうちの1つ、第8族金属としては、コバルト、ニッケルのうちの1つを可溶性塩の形状で使用し、それぞれ酸化物換算で第6族金属は、 MoO_3 換算として13 \sim 24重量%、第8族金属は、 NiO 換算で3 \sim 5重量%含有するように添加することが好ましい。

【0010】カルボン酸としては、グルコール酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリセリン酸、クエン酸、グルコン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、マロン酸、コハク酸、グリオキシル酸からなる群から、少なくとも1種類を選択して、周期律表第6族及び第8族の金属総モル数の0.3 \sim 2倍となるように添加することが好ましい。

【0011】又、硫化剤としては、メルカプト酢酸、1-メルカプトプロピオン酸、2,3-ジメルカプトコハク酸、メルカプトコハク酸、チオ酢酸、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸、チオサリチル酸、メルカプトエタノール、 β -チオジグリコール、チオ尿素からなる群から、少なくとも1種類を選択して、周期律表第6族及び第8族の金属が、それぞれの硫化物を形成するのに必要な量の1 \sim 3倍量添加することが好ましい。

【0012】これらの諸原料を使用して、まず、担体に周期律表第6族及び第8族の金属の水溶液を含浸させ乾燥した後、前記カルボン酸及び硫化剤から選択した化合物の水溶液を含浸させ、飽和水蒸気下で水分を5 \sim 50重量%含有させた状態を維持させて室温 \sim 170℃で30分間以上放置した後、水分を除去するために100 \sim 170℃で乾燥することによって、表面から内部まで均一に各成分を担持した触媒を得ることができる。

【0013】なお、本発明触媒に、リンを酸化物換算3 \sim 6重量%程度添加することは支障がなく、周期律表第6族及び第8族の金属と同時に添加することが好ましい。

【0014】

| | |
|-------------|-------|
| 比 重 (15/4℃) | 0.844 |
| イオウ (重量%) | 1.55 |
| 蒸留性状 (初留点℃) | 231 |
| (50vol%℃) | 313 |

【作用】本発明の水素化処理触媒は、触媒マトリックス中に添加物とくにイオウが均一に分布している。すなわち、本発明の触媒と、従来の触媒との切断面におけるイオウのE PMAプロファイルの測定結果を図1に示したが、これから、本発明触媒1のイオウの分布状態は、従来の触媒2とは大きく異なり、イオウが触媒の内部まで均一に分布していることが明瞭である。このような本発明触媒が前記のような方法で得られる理由は、確言はできないが、触媒を水分存在下で放置、熟成することによって、含浸された前記カルボン酸と硫化剤とが触媒の内部、あるいは、微小細孔領域まで浸透、拡散し、かつ、担持活性金属種に作用し安定化させるために、結果として活性金属の凝集偏在が抑制され、活性の劣化を防止するものと考えられる。

【0015】各成分含浸後の放置する温度は、高いほど細孔内拡散速度は上昇し、かつ、液の流動性が高まるので好ましい。しかしながら、170℃を超えると前記各添加物が分解し易くなるために好ましくない。一方、放置する時間は、長いほど好ましいが、前記各添加物の含浸拡散速度は、含浸液の濃度に依存するので、含浸液の濃度、流動性、さらに、触媒の細孔状態を考慮して決定することが必要である。又、放置時の触媒の水分は、5重量%以上を維持させることが必要であって、たとえば、飽和水蒸気雰囲気中に保持することによって達成され、水分が5重量%未満では、内部まで充分均一に拡散できない。なお水分の上限は触媒の細孔の大きさ、量に依存するため特定はできないが、少なくとも含浸液添加後に触媒外に含浸液が存在することは好ましくない。

【0016】

【実施例】次に、本発明の実施例を述べる。

実施例 1

1) 触媒の調製

比表面積280 m^2/g 、細孔容積0.750 ml/g の γ -アルミナ担体500 g に、三酸化モリブデン96.2 g 、炭酸コバルト41 g 、及び、水から調製した活性金属水溶液600 ml を含浸し、110℃で5時間乾燥した。次に、カルボン酸として、グリコール酸198 g と硫化剤として、メルカプトエタノール20 g とを含有する水溶液540 ml を前記乾燥物に含浸した後、飽和水蒸気下、60℃で10時間放置し、続いて110℃で10時間乾燥して触媒Aを得た。

【0017】2) 得られた触媒Aについて、次のような性状のクエート常圧軽油の水素化脱硫反応を活性試験として行なった。

【0018】

(終点℃)

なお、反応は、流通式反応装置を用いて、次の反応条件で行なった。

【0019】

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 触 媒 量 (ml) | 15 |
| 原料油液空間速度 (hr^{-1}) | 2 |
| 反応水素圧力 ($\text{kg/cm}^2\text{G}$) | 30 |
| 反 応 温 度 (℃) | 330 |
| 水素／油流量比 (Nl/l) | 300 |
| 通 油 時 間 (hr) | 88 |

結果は、速度定数は脱硫反応速度が原料常圧油のイオウ濃度の1.75乗に比例すると算出し、後述する比較例2の触媒Kの速度定数を100として求めた相対速度定数で水素化脱硫活性を求め表1に示す。

実施例 2

放置温度を100℃とした以外は、実施例1と同様に処理して触媒Bを得た。得られた触媒Bについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない結果を表1に示す。

実施例 3

放置温度を160℃とした以外は、実施例1と同様に処理して触媒Cを得た。得られた触媒Cについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない結果を表1に示す。

【0020】以上の実施例によって得られた触媒A、B、Cの活性金属含有量は、モリブデンが MoO_3 として15重量%、コバルトが CoO として4重量%であり、グリコール酸の添加量は、周期律表第6族及び第8族の金属総モル数の2.5倍であり、又、メルカプトエタノールの添加量は、モリブデンとコバルトとが、それぞれ MoS_2 、 CoS を形成するのに必要な量の0.15倍であった。

実施例 4

1) 触媒の調製

実施例1と同性状の γ -アルミナ500gに、三酸化モリブデン96.2g、炭酸コバルト41g、85%リン酸30.3g、及び、水から調製した活性金属水溶液600mlを含浸し、110℃で乾燥した。次に、カルボン酸として酒石酸190gと、硫化剤としてメルカプト酢酸55gとを含有する水溶液540mlを前記乾燥物に含浸した後、飽和水蒸気下、60℃で10時間放置し、続いて、110℃で10時間乾燥して触媒Dを調製した。

【0021】2) 活性試験

得られた触媒Dについて、実施例1-2)と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

実施例 5

放置温度を100℃とした以外は、実施例4と同様に処理して触媒Eを得た。得られた触媒Eについて、実施例1と同様に活性試験を行ない、結果を表1に示す。

実施例 6

放置温度を160℃とした以外は、実施例4と同様に処

390

理して触媒Fを得た。得られた触媒Fについて、実施例1と同様に活性試験を行ない、結果を表1に示す。

【0022】以上の実施例4~6において得られた触媒D、E、Fの活性金属含有量は、モリブデンが MoO_3 として15重量%、コバルトが CoO として4重量%、リンが P_2O_5 として3重量%であり、酒石酸の添加量は、周期律表第6族及び第8族の金属総モル数の1.25倍であり、又、メルカプト酢酸の添加量は、モリブデンとコバルトとがそれぞれ MoS_2 、 CoS を形成するのに必要な量の0.35倍量であった。

実施例 7

カルボン酸をクエン酸70gとし、硫化剤を β -チオジグリコール65gとした以外は、実施例4と同様に処理して触媒Gを得た。得られた触媒Gについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

実施例 8

放置温度を100℃とした以外は、実施例7と同様に処理して触媒Hを得た。得られた触媒Hについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

実施例 9

放置温度を160℃とした以外は、実施例7と同様に処理して触媒Iを得た。得られた触媒Iについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

【0023】以上の実施例7、8、9において得られた触媒G、H、Iの活性金属含有量は、モリブデンが MoO_3 として15重量%、コバルトが CoO として4重量%、リンが P_2O_5 として3重量%であり、クエン酸の添加量は、周期律表第6族及び第8族の金属総モル数の1.25倍であり、又、 β -チオジグリコールの添加量は、モリブデンとコバルトとがそれぞれ MoS_2 、 CoS を形成するのに必要な量の0.35倍量であった。

比較例 1

放置温度を20℃とした以外は、実施例1と同様に処理して触媒Jを得た。得られた触媒Jについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 2

放置温度を200℃とした以外は、実施例1と同様に処理して触媒Kを得た。得られた触媒Kについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 3

放置温度を250℃とした以外は、実施例4と同様に処理して触媒Lを得た。得られた触媒Lについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 4

放置温度を200℃とした以外は、実施例4と同様に処理して触媒Mを得た。得られた触媒Mについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 5

放置温度を25℃とした以外は、実施例7と同様に処理

して触媒Nを得た。得られた触媒Nについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 6

放置温度を200℃とした以外は、実施例7と同様に処理して触媒Oを得た。得られた触媒Oについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 7

飽和水蒸気下の放置処理を行わず、直ちに110℃で10時間乾燥した以外は、実施例1と同様に処理して触媒Pを得た。得られた触媒Pについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 8

飽和水蒸気下の放置処理を行わず、直ちに110℃で10時間乾燥した以外は、実施例4と同様に処理して触媒Qを得た。得られた触媒Qについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

比較例 9

飽和水蒸気下の放置処理を行わず、直ちに110℃で10時間乾燥した以外は、実施例7と同様に処理して触媒Rを得た。得られた触媒Rについて、実施例1と同様にして活性試験を行ない、結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

| 実施例及び比較例 | カルボン酸・硫化剤 添加後の放置温度 (℃) | 触媒 | 脱硫反応速度定数 K 反応開始10時間後/100時間後 |
|----------|---------------------------|----|--------------------------------|
| 比較例1 | 25 | J | 15/30 |
| 実施例1 | 60 | A | 20/27 |
| 実施例2 | 100 | B | 23/26 |
| 実施例3 | 150 | C | 24/26 |
| 比較例2 | 200 | K | 15/15 |
| 比較例7 | 放置処理なし | P | 15/30 |
| 比較例3 | 25 | L | 15/34 |
| 実施例4 | 60 | D | 22/28 |
| 実施例5 | 100 | E | 26/29 |
| 実施例6 | 150 | F | 27/29 |
| 比較例4 | 200 | M | 17/15 |
| 比較例8 | 放置処理なし | Q | 15/34 |
| 比較例5 | 25 | N | 16/32 |
| 実施例7 | 60 | G | 20/28 |
| 実施例8 | 100 | H | 28/30 |
| 実施例9 | 150 | I | 27/30 |
| 比較例6 | 200 | O | 16/15 |
| 比較例9 | 放置処理なし | R | 16/32 |

表1の結果から各種カルボン酸と硫化剤を添加して、飽和水蒸気下に放置処理しても放置温度が25℃では、得られた触媒（触媒J、L、N）の活性は、放置処理を施さずに直ちに乾燥した触媒（触媒P、Q、R）と同様に活性低下が大きく、50%も低下し、放置温度が200℃では、活性低下は少ないが最初から活性から低かった。これに対して、本発明の触媒（触媒A～I）は、活性低下は少なく、定常脱硫性能をよく保持していることが認められる。

【0025】

【発明の効果】本発明は、担体に各成分を担持させた触媒を、特定水分を維持した状態で特定温度に特定時間以上放置するようにしたので、各成分が触媒の外表面から内部まで均一に担持し得、活性劣化を少なくし得たものであって、顕著な効果が認められる。

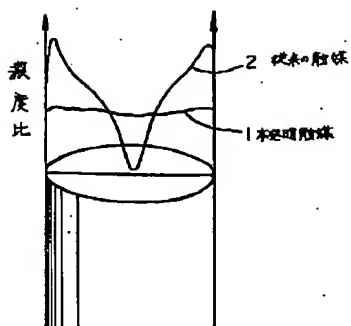
【図面の簡単な説明】

【図1】触媒中の成分の分布状態を示す図である。

【符号の説明】

- 1 本発明の触媒
- 2 従来の触媒

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

C 1 0 G 49/04

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

F I

技術表示箇所